

⑨日本国特許庁(JP) ⑩特許出願公開  
 ⑪公開特許公報 (A) 昭54-80349

⑫Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 08 J 3/06

識別記号 ⑬日本分類  
 25(I) A 121.15

厅内整理番号  
 6681-4F

⑭公開 昭和54年(1979)6月27日

発明の数 2  
 審査請求 未請求

(全 30 頁)

⑮ラテックス組成物用ポリウレタン増粘剤

⑯特 願 昭52-146483  
 ⑰出 願 昭52(1977)12月6日  
 ⑱発明者 ウィリアム・デビッド・エモンズ  
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州ハンティングドン・パレ・ホルコウム・ロード1411  
 同 トライビス・エドワード・ステイブンス

アメリカ合衆国ペンシルバニア州アムブラー・バツクレイ・ロード628

⑲出願人 ローム・アンド・ハース・コンパニー

アメリカ合衆国ペンシルバニア州フィラデルフィア・インディペンデンス・モール・ウエスト(番地なし)

⑳代理 人 弁理士 浅村皓 外3名

明細書

1.発明の名称

ラテックス組成物用ポリウレタン増粘剤

2.特許請求の範囲

(1) エマルジョンポリマーおよびエマルジョンポリマー固形分を基準にして約0.1ないし約1.0重量%であつて次のA、BおよびCのポリマー：

A群：  $A-B_p-E_q-(B-E)_n-Br-E_t-A$

式中各々、 $p$ 、 $q$ 、 $t$ および $n$ は独立的に0または1であり；少なくとも1かよび $t$ の一つは1であり、 $t$ が0の場合には $t$ は0であり、そして $n$ は少なくとも1である；

但し、 $q$ が1の場合には

- a) 各 $p$ 、 $t$ かよび $n$ は0である；かまたは
- b)  $p$ は0でありそして各 $t$ かよび $n$ は1である；かまたは
- c)  $t$ は0でありそして各 $p$ かよび $n$ は1である；そして $n$ が0の場合には、 $p$ は1でありそして各 $p$ かよび $n$ は0である

ことを条件とする；

B群：  $[H-E-OCOCH_2]_p [O_q-(D_k-E-A)_n R_k]_m$

式中 $E$ は $\text{X}$ 、 $\text{X}$ または $-O-$ であり、 $O$ は $-CH_2-C\equiv$ であり、 $D$ は $-OH_2O-$ であり、 $n$ は2-4であり、 $m$ は0ないし2であり、 $n$ と $m$ の合計は2-4であり、 $p$ は1-3であり、そして各 $n$ 、 $m$ かよび $t$ は独立的に0または1である；

そして $E$ が少なくとも1個の炭素原子を含む炭化水素基である場合には； $\text{X}$ は

$-COONH(OH_2)_4-N(COONH(OH_2)_4)NHCOO-$

$CH_5C(OH_2O-OOCNH_2)_2NHCOO-$ および

$CH_3COH_2O(OH_2O-OOCNH_2)_2NHCOO-$

から選択されるる5個の基である；

但し、

a) もしも $E$ が $\text{X}$ である場合には、 $n$ かよび $m$ はそれぞれ1であり、 $n$ かよび $m$ はそれぞれ0であり、 $n$ は少なくとも2であり、そして $n$ と $m$ の合計は4である；

b) もしも $E$ が $O-$ である場合には、 $n$ 、 $m$ かよび $t$ はそれぞれ0であり、 $n$ は3であり、 $m$

は2-3であり、そして $\alpha$ は0または1である；そして

o)もしも $\alpha$ が-0-である場合には、 $\alpha$ および $\beta$ はそれぞれ1であり、 $\gamma$ は1-3であり、 $\delta$ は2でありそして各 $\alpha$ および $\beta$ は0であることを条件とする；

そして $\alpha$ および $\beta$ がのポリマーのそれれにおいて：

$\alpha$ および $\beta$ が親水性有機基であるときは； $\beta$ は式



(式中の $\beta$ は有機ジ-またはトリイソシアネートの残基であり、その残基は残存未反応イソシアネート基を有さない)の二価の親水性基であり；そして $\beta$ は二価の親水性、非イオン性ポリエーテル基である；

c)群：

a)少なくとも5個のヒドロキシル基を有する有機ポリオール、少なくとも5個のイソシアネート

ト基を有する有機ポリイソシアネート、およびそれらの混合物から避けられる多官能性反応体；  
b)有機ジオール、有機ジイソシアネート、およびそれらの混合物から避けられる二官能性反応体で、前記ジオールは前記ポリイソシアネートが存在する場合に反応混合物に存在しそして前記ジイソシアネートは前記ポリオールが存在するときに存在する；  
c)反応体a)とb)の反応から残留する未反応イソシアネートがあれこれをキャップとして反応混合物のゲル化を防ぐために十分を旨の多官能性ヒドロキシルまたはアミノ化合物；および場合によってd)反応体a)およびb)の反応から残留するヒドロキシル基をキャップするための有機モノイソシアネート；

を反応させて造られる組成物であつて；その前記ポリオールとジオールの少なくとも一つは  
1500の分子量を有する少なくとも  
少なくとも一つの水溶性ポリエーテルセグメントを含有し、そしてその前記イソシアネート-含有反応体、前記ヒドロキシル化合物および

前記アミノ化合物中の炭素原子の合計は少なくとも20でありそして組成物の成分の平均分子量は約10,000-20,000である  
から選択される増粘剤を含有するラテックス組成物。

(2) 前記増粘剤ポリマー中：

$\Delta$ が $R^1O-$ 、 $R^1R^2N-$ または $R^1-NHCO-$   
(但し $R^1$ はアルキル、シクロアルキルまたはアルカリールであり；

$R^1$ は水溶またはアルキルであり；

$R^2$ はアルキルであり；そして

$R^2$ はアルキルまたはアルカリールである)であり；

$\delta$ がトリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(イソシアナト-シクロヘキサン)、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)および $O_{36}$ ダイマー酸ジイソシフネートから避けられるジイソシアネートの残基であり；

少なくとも一つの $\beta$ 基は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ であつて  
 $\beta$ は少なくとも2もであるときは残余の $\beta$ 基の一つは $-\text{CH}_2\text{OH}-$ が可能であり  
 $\text{OH}_2$

$\gamma$ が少なくとも8であるときは：

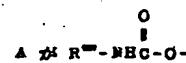
$\gamma$ は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ であり；

$\gamma$ は5であり；そして

$\gamma$ は1-20である

特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(3) 前記増粘剤ポリマーにおいて

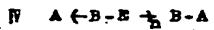
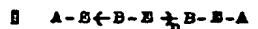
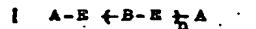


である特許請求の範囲第(2)項に記載のラテックス組成物。

(4) 前記増粘剤ポリマーにおいて $\Delta$ が $R^1O-$ である特許請求の範囲第(2)項に記載のラテックス組成物。

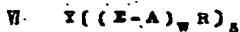
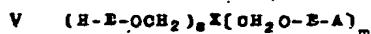
(5) 前記増粘剤ポリマーにおいて $\Delta$ が $R^1R^2N-$ である特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(6) A群のポリマーが下記の式I-N:



のポリマーから選ばれる特許請求の範囲第11項に記載のラテックス組成物。

(7) B群のポリマーが下記の式V-VI:



のポリマーから選ばれる特許請求の範囲第11項に記載のラテックス組成物。

(8) C群のポリマー中全末群断ヒドロキシルの7.5-10.0%を有機モノイソシアネートと反応させる特許請求の範囲第11項に記載のラテックス組成物。

(9) 増粘剤がA群のポリマーである特許請求の範

囲第11項に記載のラテックス組成物。

10. 増粘剤がB群のポリマーである特許請求の範囲第11項に記載のラテックス組成物。

11. 増粘剤がC群の組成物のポリマーである特許請求の範囲第11項に記載のラテックス組成物。

12. 支持体を含浸させまたは被覆する方法において前記支持体を特許請求の範囲第11項に記載のラテックス組成物によつて処理することを含む方法。

13. 前記の支持体が筋肉組織である特許請求の範囲第11項に記載の方法。

14. エマルションポリマーがアクリル系ポリマーである特許請求の範囲第11項に記載のラテックス組成物。

15. エマルションポリマーが酢酸ビニルポリマーである特許請求の範囲第11項に記載のラテックス組成物。

16. エマルションポリマーおよびエマルションポリマー固形分をベースにして約0.1ないし約1.0重量%の非イオン性水溶性または可溶化しうるポリウレタン増粘剤組成物を含むラテックス組成物

において、ポリウレタン増粘剤組成物が少なくともその2倍が末端基である少なくとも3個の疏水性基を有し、その疏水性基は一時にして全部で少なくとも20個の炭素原子を含み、その疏水性基はそれそれが少なくとも1500の分子量である疏水性基を通して結合されており、そして前記ポリウレタンの分子量は少なくとも10,000であり；前記ポリウレタン組成物は下記の(1)ないし(7)の反応生成物から選択されその中で反応体(1)は少なくとも一つの水溶性ポリエーテルポリオールであり、反応体(2)は少なくとも一つの水に不溶性の有機ポリイソシアネートであり、反応体(3)は半官能活性水溶性化合物および有機モノイソシアネートから選ばれる少なくとも一つの半官能活性水溶性化合物であり、そして反応体(4)は少なくとも一つの多価アルコールまたは多価アルコールエーテルである：

(1) 少なくとも3個のヒドロキシル基を含む反応体(1)と前記有機モノイソシアネートとの反応生成物；

(2) 反応体(2)と2個のイソシアネート基を含む反応体(2)と前記活性水溶性化合物との反応生成物；

(3) 反応体(3)と少なくとも3個のイソシアネート基を含む反応体(3)と前記活性水溶性化合物との反応生成物。

(4) 反応体(4)と反応体(4)と前記モノイソシアネートとの反応生成物；および

(5) 反応体(4)と反応体(4)と前記モノイソシアネートと反応体(4)との反応生成物

を特徴とするラテックス組成物。

(6) エマルションポリマーがアクリル系エマルションポリマーである特許請求の範囲第11項に記載のラテックス組成物。

(7) エマルションポリマーが酢酸ビニルエマルションポリマーである特許請求の範囲第11項に記載のラテックス組成物。

17. 増粘剤の量がエマルションポリマー固形分をベースにして1-5重量%である特許請求の範囲第11項に記載のラテックス組成物。

図 R54-80349 (4)

一つまたは一つ以上のメタクリル酸エステルモノマーのコポリマーを含む特許請求の範囲第四項に記載のラテックス組成物。

5. 発明の詳細な説明

本発明は広い範囲の水性系の増粘に有用な新規の種類の非イオン性ポリウレタンに関するものであり、そしてまた特に酸分解に対する安定性、多用性および効率を特徴とする比較的低分子量の増粘剤およびその増粘剤を含む広い範囲の水性系に関するものである。

本発明の増粘剤は既知の増粘剤の何れの種類にも見出せなかつた性質の組合せを提供する。例えは、それらは非イオン性でありそして比較的低分子量を有するにもかゝわらず多くの場合に甚だ能率的な粘度改良剤である。それらは水およびアルコールに対して安定でありそして生分解に対して敏感でない。それらは水性系の仕上つた形を実験的に増粘するばかりでなく、さらに後文に記載するような多くの従属的性質を与える点において多用性である。従つて、該組合剤組成物に対する

6. エマルジョンポリマーが 1) 非酸ビニルポリマーまたは 2) 一つまたは一つ以上のアクリル酸エステルモノマーまたは一つまたは一つ以上のメタクリル酸エステルモノマーのコポリマーを含む特許請求の範囲第四項に記載のラテックス組成物。

7. アクリル系ポリマーが一つまたは一つ以上のアクリル酸エステルモノマーまたは一つまたは一つ以上のメタクリル酸エステルモノマーのコポリマーを含む特許請求の範囲第四項に記載のラテックス組成物。

8. 増粘剤の当量がエマルジョンポリマー固形分をベースにして 1-3 重量%である特許請求の範囲第四項に記載のラテックス組成物。

9. エマルジョンポリマーが 1) 非酸ビニルポリマーまたは 2) 一つまたは一つ以上のアクリル酸エステルモノマーまたは一つまたは一つ以上のメタクリル酸エステルモノマーのコポリマーを含む特許請求の範囲第四項に記載のラテックス組成物。

10. アクリル系エマルジョンポリマーが一つまたは一つ以上のアクリル酸エステルモノマーまたは

る添加剤として、それらは成形を便くするよりもむしろ実際には硬化させる。ラテックス乾燥料においては、特に、それらは直に増粘するだけでなくまた多くの場合優れた耐候性および均展性を備え、そして低および高剪断の両条件下で優れた粘度調節剤を与える。

本発明の増粘剤は少なくとも三つの低分子量の水性基を有しその少なくとも二つは末端(外部)の疎水基であるウレタンポリマーである。ポリマーの多くのものはまた一つまたは一つ以上の内端疎水性基を含む。疎水性基は一端にして全部で少なくとも 20 個の炭素原子を含みそして、自己-可溶化または水と混合しうるアルコールまたは界面活性剤のような既知の可溶化剤との相互作用を通してポリマーが容易に水に溶解するためにそれそれが少なくとも約 1,500、まさしくは少なくとも約 5,000 の分子量のポリエーテルセグメントを含む疎水性(水溶性)基を通して結合される。ポリウレタンの分子量は約 10,000 ないし 20,000 相度のものである。

このポリマーは非水溶媒中で造られそして下記反応体の少なくとも(1)および(2)反応体の反応生成物である: (1)少なくとも一つの水溶性ポリエーテルポリオール、(2)少なくとも一つの水に不溶性の有機ポリイソシアネート、(3)一官能活性水素化合物および有機モノイソシアネートから過剰の少なくとも一つの一官能活性水溶性有機化合物、および(4)少なくとも一つの多価アルコールまたは多価アルコールエーテル。形成される生成物は次のものを含む:

- (1) 少なくとも 3 個の水酸基を含む反応体(1)と、前述の有機モノイソシアネートとの反応生成物;
- (2) 反応体(1)と、2 個のイソシアネート基を含む反応体(2)と、前述の活性水素含有化合物の反応生成物。(1)対(2)の当量の比が 0.5 : 1 ないし 1 : 1 であるそのような化合物はそれ自身が新規であると信じられ、總てはある種の系に有用であると信じられる;
- (3) 反応体(1)と、少なくとも 3 個のイソシアネート基を含む反応体(1)と、活性水素含有化合

## 物との反応生成物：

(4) 反応体側と、反応体側と有機モノイソシアネートとの反応生成物；および  
(5) 反応体側、(4)、(4)および有機モノイソシアネートの反応生成物。

反応体は通常は実質的に化学量論的割合で使用される。即ち、活性水素含有反応体（または多官能基を有する）の全当量対イソシアネート反応体の比率は少なくとも 1:1 である。多官能活性素含有化合物の僅かな化学量論的過剰量（例えば約 5-10%）が存在しうる未反応イソシアネート官能基を排除するために使用可能であり、これによつてこの障壁からの毒性を避ける。増粘率を増すためにより過剰量の、特にキヤッピングヒドロキシル化合物を使用することが可能である。モノイソシアネートの僅かな過剰量は、そのようなイソシアネートがキヤッピング液水成分である場合には既ての有効な活性水素官能基のキヤップ化を確実にするためにしばしば望まれる。

「多官能活性水素化合物」というのはイソシアネルとの付加物、そのような付加物と有機ポリイソシアネートとのヒドロキシル-末端アレポリマー、またはそのような付加物とそのようなアレポリマーとの混合物である。

反応体側はイソシアネート官能基を停止させるためまたはイソシアネート末端の反応中間物と結合させるために使用することが可能である。反応体側は反応体側の付加物を形成するために使用したものと同一の型の多価アルコールまたは多価アルコールエーテルが可能である。多価アルコールまたは多価アルコールエーテルは脂肪族のもの、脂環式のものまたは芳香族のものが可能でありそして单価または何れかの型の混合物または二つの型の混合物として使用することが可能である。

有機ポリイソシアネートは単純なジ-およびトリイソシアネート、そのような多価アルコールと有機ジ-またはトリイソシアネートとのイソシアネート末端付加物、ならびにポリアルキレンエーテルグリコールと有機ジ-またはトリイソシアネートとのイソシアネート末端アレポリマーを含む。

アネートと反応性の基を 1 個だけ有し、かつてそのような基は 1 個の活性水素原子を含み他の官能基がもし在つたとしてもイソシアネートと反応しないものである有機化合物を意味する。そのような化合物はアルコール、アルコールエーテルおよびモノアミンのようなモノヒドロキシ化合物、ならびにイソシアネートに対しても僅かに反応能を有する化合物を含む。例えば、第一アミンは多くの反応においては二官能性であつても、イソシアネートに対しては既に多官能性であつて、反応によつて生じる尿素基中の水素原子はアミノ基またはヒンダーされない（unhindered）。アルコールの水素原子と比べるとイソシアネートに対しては比較的の反応性である。反応体側は「キヤッピング」化合物である。というのはそれは反応体側と側の反応生成物の末端官能基と反応する（キヤップする）ことを意味する。

ポリエーテルポリオール反応体側は酸化アルキレンと多価アルコールまたは多価アルコールエー

タルとの付加物、そのような付加物と有機ポリイソシアネートとのヒドロキシル-末端アレポリマー、またはそのような付加物とそのようなアレポリマーとの混合物である。

ポリウレタンの吸水性基は反応体側と側との共通中に生じそしてもしも反応体側が存在すればそれの残基中にも生じる。末端（外部）の吸水成分は多官能活性水素化合物、有機モノイソシアネートの残基、またはそのような化合物の残基の組合である。

反応体の割合および分子量を含めて、反応体および反応条件の適正な選択によつて種々の高分子生成物を得ることが可能である。生成物はその中に吸水性（ポリエーテル）基（ポリオール反応体の残基）および吸水性基（ヒドロキシ化合物、アミンおよび/またはイソシアネートの残基）の存在および分布のために良好な増粘性質を示す。構造上の点からこの生成物は下文に記載するよう三つのグループに分類することが可能である。ポリマーのあるものは本質的に網状構造の式 I-N のように容易に同一性を確認できる構造を有し、して一般には式 V-型の星形構造を有する。残余のポリマーは複数の混合物である。

このポリマーは増粘剤を普遍に利用する何れの

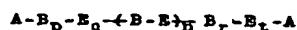
水性系における既知の増粘剤に代替することも可能であり従つて本発明の増粘剤の利用分野は、一般の工業上の、家庭用の、医療上の、個人関係のなど、組成物を含む。上述したように、そのような組成物中の増粘作用は均一性、緩衝性、安定化、懸濁、高および低剪断粘度調節、および結合性質のようなその他の性質の改良をもしければ併なり。▲、△および○印のポリマーの點ではラテックス塗料および多くのその他の水性系に対して増粘剤として有用であるけれども、塗料染料ペーストおよび酸性染料浴に対する望ましい増粘剤は△および○印のものである。

この明細書における術語「疎水成分(hydrophobe)」  
アミドはヒドロキシル、アミンまたはイソシア  
ネート反応体の炭化水素基ばかりでなくまたそ  
のような基と反応後に構造中に残留する基の  
ウレタンおよびその他の基との組合せを含む。  
術語「疎水成分」または同様の術語は従つてここ  
では水に対する不溶性に寄与する複合体状反応生  
成物の部分またはセグメントの點でを意味して使

## ボリマーについての知識

本発明に有用な重合体増粘剤はポリウレタンで  
ってこれは次のように分類することが可能であ  
る：

### — A 群 — 痢状生成物



式中各  $p$ 、 $q$ 、 $r$  および  $t$  は独立的  $\mathbf{C} \cdot \mathbf{0}$  または  $\mathbf{1}$  である。

少なくともヨーロッパの一つは1であり。そ

「が」の報酬には日本である。

但し、もしもそれがの場合は、

a) P、「および」のそれぞれは〇(下記式のようにしてあるか; または

4) Pは0でありまして、ひとつのそれは

1 (下記式 1 のように) であるか; または

0) これは0でありそして0とののそれそれは

1(下記式②のようにして)であり;そして .

特開昭54-80349 (4)  
用する。ポリエーテルポリオール反応体の構造以外の端での部分またはセグメントは全て疎水性である。

のそれせれは〇(下記式Nのように)でもあることを示す。

前述の式の範囲内に入るポリマーは次のものである。

寒 風 集

I.	$A - E - \leftarrow B - E \frac{1}{2} \rightarrow A$	1 - 10
II.	$A - E - \leftarrow B - E \frac{1}{2} \rightarrow B - E - A$	24 - 28
III.	$A - B - E - \leftarrow B - E \frac{1}{2} \rightarrow B - A$	29 - 34
IV.	$A - \leftarrow B - E \frac{1}{2} \rightarrow B - A$	11 - 25

4群化合物中の金活性水素基対全イソシアネー  
トの当量比は約1:1ないし2:1である。

### B 群 - 昆 - 形生成物



式中 L は S, T または  $-O-$  であり、Q は  $-CH_2CO-$  であり、R は  $-OH_2O-$  であり、n は 2-4 であり、 $\alpha$  は 0 ないし 2 であり、 $\alpha$  と  $\beta$  の合計は  $L(2-4)$  の原子価であり、 $\gamma$  は 1-3 であり、そして  $\gamma$  および  $\beta$  のそれぞれは独立的に 0 または 1 である； そして  $\gamma$  が少なくとも 1 個の酸素原子、すな

前述の式の範囲内に入 オリマーは次のもので

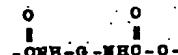
ある：

## 実施例

V. $(H-E-OOH_2)_n X(OH_2O-E-A)_m$	55-47
VI. $X((E-A)_n H)_2$	48-50
VII. $O(OH_2O(OH_2O-E-A)_n)_2$	51-65

▲群および△群中のオリマーのそれぞれにおいて：

▲群および△群は少なくとも1個の炭素原子を含む親水性有機基である場合には△は式



(式中のOは有機基 - またはトリイソシアネートの残基であり、その残基は既存未反応イソシアネート基を有さない)

の二種の親水性基であり：

△は二種の親水性の両イオン性ポリエーテル基

であり；そしてOは約1-20のようによくと  
も1、重ましくは1-10である。

構造式VおよびVI中で全活性水素対全イソシアネートの当量比は約1.2:1ないしイソシアネートの化学量論的過剰であり；そして構造式VIにおいては約1:1ないし活性水素の化学量論的過剰量である。

この明細書中に与えられるOの値は、本発明の型の反応生成物においては反応生成物はしばしばOについて異なる値を有する数個の生成物の混合物であるため絶対値よりもむしろ平均値であるということはオリマー化学者にとっては明らかのことであろう。

式V-VIの星-形オリマーの形状はトリメチロールプロパンまたはベンタエリスリトール(式VI中の残基△)のような多価水酸基反応体またはトリイソシアネート(式VI中の残基△)から生じるものであり、またはジベンタエリスリトール(式VI中の△および△)のようなオリヒドロキシエーテルから生じる。△、△および△は親水性ポリエーテルから生じる。

テルセグメント△がそれから分出されている中心的親水性核を形成し、部分的にまたは完全に親水性基△および△でキャップ(停止)される。先端またはアームは同一または異つた長さを有しそして親水性セグメントを親水性部分と交互に含むことが可能である。△が△よりも大きい場合には部分的キャッピングになる。式VおよびVI中では△は有機モノイソシアネートの残基である。

## ○群 - 複雑オリマー

○群のオリマーは線状、分枝および小分校生成物の複雑な混合物でこれらは親水成分および親水性セグメントが点在する親水性セグメントとの網状構造を形成する。この生成物はこれらを形成するために使用する多官能反応体間に起るであろう多数の様々な相互作用から生じる。主要な反応体は少なくとも3個のヒドロキシルまたはイソシアネート基を含む多官能化合物、多官能化合物と反応性の二官能化合物、およびモノヒドロキシまたはモノアミノ化合物のような单官能化合物である。反応体はそれぞれ単独でまたは二つ

または二つ以上の混合物として存在することが可能である。二官能価化合物はジイソシアネート（トリオールまたはより高級のポリオールとの反応のための）またはジオール（トリイソシアネートとの反応のための）でありそしてまた单数または二つまたは二つ以上の混合物として存在することもできる。モノヒドロキシまたはモノアミン化合物、またはそれらの混合物はゲル化を防ぐためにジオールと反応しなかつたトリイソシアネートのイソシアネートをキャップするために反応混合物に添加される。もしも若干のポリオール（ジオール、トリオールまたはより高級のポリオール）が未反応で残る場合は既てのヒドロキシル基をキャップする必要がある場合にはモノイソシアネートを反応混合物に加えることが可能である。

C群の生成物をもとにA群およびB群の生成物を造る場合には、既てのヒドロキシルのキャップニングが必要とはしないこととはいってもしない。絶対的に必要とはしないけれども既てのイソシアネートのキャップニングまたは加水分解は重合体状生

成物中の構造を避けるために望ましい。ヒドロキシルは水溶性を増進しそして増粘効果を減じるために一般に、約25%より多くないヒドロキシルをキャップされずに残すべきである。もちろん、もしも生成物が比較的高い割合の親水性残基を含む場合には、より多い量の未キャップ化ヒドロキシルが許容できる。

概して言えば、C群の生成物は次のものを反応させて造る重合体状組成物である：(i)少くとも3個のヒドロキシル基を有する有機ポリオール、少なくとも3個のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート、およびそれらの混合物から選択される多官能価反応体；(ii)有機ジオール、有機ジイソシアネート、およびそれらの混合物から選択される二官能価反応体で、ポリイソシアネートが存在する場合には反応混合物中にジオールが存在しそしてポリオールが存在する場合にはジイソシアネートが存在する；(iii)反応体(i)と(ii)の反応から残留する未反応イソシアネートがあればこれをキャップしそして反応混合物のゲル化を防ぐた

めに十分な量の单官能価ヒドロキシまたはアミン化合物；および場合によって(iii)反応体(i)および(ii)の反応から残留するヒドロキシル基をキャップするための親水性有機モノイソシアネート；その該ポリオールとジオールの少なくとも一つは少なくとも1500分子量の水溶性ポリエーテルセグメントを含み、全親水基の全炭素含量は少なくとも20%でありそしてポリウレタン生成物の平均分子量は約10,000-20,000である。下記の実施例64-117はこれらの生成物を例解する。

一般的法則として、前述の条件はA、BおよびC群のポリマーの既てに對して真実である。即ち、もしもポリエーテルセグメントが少なくとも1500（望ましくは3000-20,000）の分子量を有し、ポリマーが平均して、少なくとも3個の親水性基および親水成分に結合する水溶性ポリエーテルセグメントを少なくとも2個含み、親水性基中の炭素原子の合計が少なくとも20%、望ましくは30%であり、そして全分子量が約10,000-20,000、望ましくは12,000-150,000

である場合にはこのポリマーは良い増粘を提供するであろう。最適のポリエーテル含量は、もちろん、ポリマー中の親水基の量と分布によって決まるであろう。ポリマーが小さな外部および内部親水成分を含む場合には4000-5000の全ポリエーテル分子量が適するであろうが長鎖脂肪ポリオールまたはアミンのようなポリオール中により巨大なおよび/または大規模に分枝した親水基を造るべき場合にはポリエーテル含量は実質的に増加させねばならないであろう。増大する親水性を相殺するためにはポリエーテルの割合は増加するのでそれは相対的の問題であることはいってもいられないが親水部分中の約200個の炭素原子は实际上の上限である。しかしながら、全分子量が増加するにつれて粘度が増加しそして取扱の容易さは減じ、従つて生成物の経済上の有用性は実質的に減少する。

ポリマーの比較的低い分子量はその非イオン性質と協力して増粘剤としてのそれらの能率を促進する、なぜなればそれらの増粘性は既知の増

粘剤と比べて与えられる水性系中で新しい分子量に對してはすつと大であるため、そしてポリマーは分子量または鎖伸長だけよりもむしろ会合のミセル的またはその他の形のような会合機構によつて増粘するものと信じられるからである。例えば、水性分散中の1.0重量%のポリマーはより高い濃度において他の非イオン性増粘剤によつて提供されるものと同じ増粘を提供するであろう。もちろん、比較的低分子量および固体分散水準において良好な増粘を得る性能はポリマーが織維仕上組成物中に使われる場合の織維に対する柔軟効果のようなその他の性質をも促進する。その上、内部または外部吸水成分としての有機イソシアネート接着の使用はまたポリマーを加水分解的劣化に対して相対的に安定化し、それによつて引伸はされたり貯蔵寿命を要求する系におけるようそこれらの有用性を大いに拡大させる。

ラテックス塗料のようなある種の応用においては、本発明のポリマーは優れた流動および均質性ならびに増粘を提供する。高い剪断増粘が重要で

ある紙用塗料組成物のような他の用途においては本発明のポリマーはこの方面において優れたものとして容易に選択することができ、しかもまた良好な増粘性能および低剪断粘度を保持する。

#### 重合体状生成物の調製

本発明のポリウレタンを形成するのに使用する第一種の反応体(4)は水溶性ポリエーテルポリオールである。典型的には、これらは多価アルコールまたは多価アルコールエーテルのような脂肪族、脂環式または芳香族ポリヒドロキシ化合物と酸化エチレンまたは酸化プロピレンのような酸化アルキレンとの付加物であるか、またはそれらはそのような付加物と有機ポリイソシアネートのヒドロキシル末端プレポリマーでもよい。付加物またはプレポリマーはそのような付加物またはプレポリマーの二つまたはそれ以上の混合物でよく、そしてそのような付加物とプレポリマーとの混合物もまた使用可能である。多価アルコールは単にエチレングリコールおよびプロピレングリコールのような單一のグリコールばかりではなくまたポリア

ルキロールアルカン(例えば、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール)およびポリヒドロキシアルカン(例えば、グリセロール、エリスリトール、ソルビトール、センニトール、および同種のもの)のような三つまたはそれ以上のヒドロキシル基を含むヒドロキシ化合物をも含む。多価アルコールエーテルは通常は多価アルコールと酸化アルキレンとの付加物であるがしかしながら場合には他のポリヒドロキシ化合物との副産物として存在する。例えば、普通に造られるベンタエリスリトールは約1.5%のエーテル、ジベンタエリスリトールを含有する。脂環式ポリヒドリック化合物の典型はシクロベンタジオール-1,2,1,4-シクロヘキサンジオール、ヘキサヒドロキシシクロヘキサン、およびこれに類するものである。ポリヒドロキシ化合物はまたジ-およびトリヒドロキシベンゼンおよびこれに類するもののような芳香族化合物も含む。

前述したおよび多數の他のヒドロキシ化合物、付加物およびプレポリマーは周知でありそして技

術的文献中に徹底的に記載されており、それにはホワイトモア(Whitmore)、有機化学、2版、ドーバー(Dover)出版社、ニューヨーク、1961年2巻、頁502-530、547-559および671-674のような標準テキストブックを含む。

親水性ポリエーテルポリオール付加物の組合のよい供給源はポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリブチレングリコールのような約4,000-20,000分子量のポリアルキレングリコール(またポリオキシアルキレンジオールとして知られる)である。しかしながら、酸化アルキレンと脂肪アルコール、フェノールまたはアミンのような单官能性反応体との付加物、または酸化アルキレンとアルカノールアミン(例えばエタノールアミン)のような二官能性反応体との付加物もまた有用である。そのような付加物はまたジオールエーテルおよびアルカノールアミンエーテルとして知られている。

ポリエーテルセグメントを与える適した化合物

は主元式  $\text{BH}_2(\text{OB}_2\text{OH}_2\text{O})_x\text{B}$  (式中 x は約 1.0 ないし 2.0 の範囲である) のアミノ-末端ポリオキシエテレンをも含む。そのような化合物は「ジエクファミン (Jeffamino)」の商品名で販売されており、典型的な化合物は約 2,000 の分子量の「ジエクファミン 2,000」である。

第二種の反応体 (b)、即ち水に不溶性有機ポリイソシアネート、または反応体中に含まれるヒドロキシル-末端プレポリマーを形成するために使われるイソシアネートは下記に掲げるような脂肪族、脂環式または芳香族のものが可能であり、そして单独でまたは異性体の混合物を含めてそれらの二つまたは二つ以上の混合で使用することが可能である：

- 1. 4-アミドメチレン-ジイソシアネート
- 1. 6-ヘキサメチレン-ジイソシアネート (「HDI」)
- 2. 2, 4-トリメチル-1, 6-ジイソシアネートヘキサン
- 1. 10-デカメチレン-ジイソシアネート
- 1. 4-シクロヘキシレン-ジイソシアネート

特開昭54-80349(10)

- 4, 4'-メチレンビス(イソシアネートシクロヘキサン)
- 1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-5, 5, 5-トリアミチルシクロヘキサン
- 2-および 2'-フェニレン-ジイソシアネート
- 2, 6-および 2', 4-トリレン-ジイソシアネート (「TDI」)
- キシレン-ジイソシアネート
- 4-クロロ-1, 3-フェニレン-ジイソシアネート
- 4, 4'-ビフェニレン-ジイソシアネート
- 4, 4'-メチレン-ジフェニルイソシアネート (「MDI」)
- 1, 5-ナフチレン-ジイソシアネート
- 1, 5-アトラヒドロナフチレン-ジイソシアネート
- ポリメチレン-ポリフェニルイソシアネート

商標名「パビ (PAPI)」で販売される、「パビ 135」(13.5% の当量でそして平均のイソシアネート官能価は 2.7 である) および「パビ 901」(当量 13.8 そして平均のイソシアネート官能価 2.5) のよう

な。

トリメチロールプロパンとトリレンジイソシア

ネート芳香族トリイソシアネート付加物商標名「モンデュール (Mondur) OB-75」によつて販売される。

1. 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの加水分解三量化による脂肪族トリイソシアネート生成物、「デスマジュル (Desmodur) N」の商標名で販売される。

C<sub>66</sub> ダイマー級ジイソシアネート

「DDI」の商標名で販売され。J. Am. Oil Chem. Soc. 51, 522 (1974) 論文

反応体 (c) の一つの形の代表的モノイソシアネートはブチルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネートおよび同種のもののような直鎖、分枝鎖および環状イソシアネートを含む。これらのイソシアネートはまた单独でまたはそれらの二つまたは二つ以上の混合物として使用が可能でありそしてポリマー中に末端親水成分を導入するための好都合な方法である。

モノまたはポリイソシアネートはまた前述のイソシアネートの何れかと少なくとも二つの官能価を有する活性水素化合物との反応によつて少なくとも一つのイソシアネート基が未反応で残存するよう誘導された多官能価イソシアネートの何れをも含む。そのようなイソシアネートは少なくとも 2 個の活性水素原子を含む反応体によるイソシアネート末端イソシアネート/ジオール反応生成物のポリウレタン合成における周知の方法による鎖延長等価である。

その他の有用な種々のモノーまたはポリイソシアネートは、「ウレタンの科学と技術における進歩」、著者フリックニおよび R. ハリーガン、テクノミック出版社、1巻 (1971) および 2巻 (1975) を含めてウレタン化学に関するテキスト中に記載されており、そして参考文献はこの中に掲げられている。希望する親水性の度合を与えるために有効な如何ほどの数の親水原子もイソシアネートは含有することが可能である。一般に約 4 ないし 50 個の親水原子で十分であり、過

次は生成物中のその他の親水性基と親水性ポリエーテルの割合によつて決まる。

官能基がヒドロキシルである第三種の反応体(c)の单官能価活性水素化合物の例はメタノール、エタノール、オクタノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、およびシクロヘキサノールのような脂肪族( $C_{10}-C_{24}$ )アルコール；フェノール、クレソール、オクタルフェノール、ノニルおよびドデシルフェノールのようなフェノール類；エチレングリコールのモノメチル、モノエチルおよびモノブチルエーテル、およびジエチレングリコールの類似のエーテルのようなアルコールエーテル；直鎖または分枝鎖( $C_{10}-C_{22}$ )のアルカノール/酸化エチレンおよびアルキルフェノール/酸化エチレンの付加物のようなアルキルおよびアルカリールポリエーテルアルコール(例えはラウリルアルコール、セオクチルフェノールまたは1-250酸化エチレン基を含有するノニルフェノール/酸化エチレン付加物)；および「アルフォール(A2201)」アルコールとし

て知られる $C_{10}-C_{20}$ ノルマルアルコール混合物のような他のアルキル、アリールおよびアルカリールヒドロキシ化合物とそれらの混合物である。

モノヒドロキシ化合物の全額または一部の代りに使用することが可能な单官能価活性水素化合物としてのアミノ化合物はアルキル基中に約1-20個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖のアルキルアミンまたはそれらの混合物のような第一または第二脂肪族、脂環式または芳香族アミンである。適するアミンはロ-およびセ-オクタルアミン、ロ-ドデシルアミン、 $C_{12}-C_{14}$ または $C_{16}-C_{20}$ セ-アルキルアミン混合物、およびN,N-ジベンジルアミン、N,N-ジシクロヘキシルアミンおよびN,N-ジフェニルアミンのような第二アミンを含む。イソシアネットまたはヒドロキシル化合物のような他の原素からの生成物中にもしもポリマー生成物中の末端基(一端にして)中に全部で少なくとも10個の炭素原子を含えるのに十分な親水性基がある場合には低級アルキル( $C_1-C_7$ )アミンの使用も可能である。正常な反

応条件下で1個のイソシアネット基に向つて僅かに单官能価である既知アミノ化合物は1個以上の活性水素原子を含有することが可能である。第一アミンはそのような化合物の一例である。

前述したおよびその他の多数の有用なモノヒドロキシおよびアミノ化合物は標準の有機教科書および上記のボイントモアのテキストの頁102-138および165-170の記載のようなその他の参考論文中に記載されるように周知である。

ポリマーはウレタンの合成に対して一般に知られている技術に従つて最もしくは未反応イソシアネットが残らぬようにして造られる。水はイソシアネット官能価を消費するであろうから反応から排除されるべきである。無水条件は水を除去するための共沸蒸留により、塩基散布下の加熱によりまたは反応体の事前乾燥によつて達成される。

もしも希望するならば、より高分子量の生成物に導くために反応中の粘度を減する目的で溶液中で反応を行うことも可能である。反応媒質中の高粘度は貧弱な熱移動と困難な搅拌の原因となる。

一般に、50,000またはそれ以上の分子量に出合つ場合には溶剤が有用である。これ以下の分子量には溶剤を要しない。使用する場合には、溶剤はイソシアネットに対して無作用でありそして反応温度においてポリオキシアルキレン反応体およびウレタン生成物を溶解することが可能であるべきである。好適な無作用溶剤はベンゼン、トルエン、キシレンおよび「ソルベツ( SOLVESSO )100」または「ソルベツ150」の商標で販売される溶剤のような他の周知の芳香族に富む溶剤のような非活性水素含有化合物、ならびに醇酸エチル、醇酸ブチルおよび醇酸「セロソルブ(Cellulosolve)」のようなエスチルおよびエチレングリコール、ジエチレングリコールおよび同種のもののジアルキルエーテルを含む。その他の多くの周知溶剤もまた使用できる。

反応温度は決定的ではない。好都合な反応温度は約40%ないし120%、最もしくは約60%ないし110%である。反応温度はイソシアネット-ウレタン結合のような堅ましくない副反応を

避けると共に適度に早い反応速度を得るように選ぶべきである。

反応体投入の順序はほとんどの場合に決定的ではない。しかしながら、ある場合には、反応体が高分子量のものまたは多官能価のものである場合には、添加の順序はゲル化を避けるために明らかに調整される。例えば、良い割合で親水性特性を得ながら高分子量を避けるためには、モノヒドロキシ化合物、アミンまたはモノイソシアネートのような親水成分-モノ官能価の反応体を第一に投入し、続いてポリオキシアルキレングリコールを加えることが望ましい。もしも高分子量を望む場合には、ポリオキシアルキレングリコールの後から親水成分-モノ官能価の反応体の投入が可能であり、または親水性反応体の一部を始めに投入しそして残余を残りの反応体の後から添加する。投入はまた希望によって連続的にまたは半-連続的でもよい。

添加の順序、反応体の割合およびその他の反応の条件は生成物の配置、分子量およびその他の特性を調節するためにポリウレタン合成の周知の原

則に従つてこのように変えることが可能である。

それらの式および下記の実施例から明らかのようにA群のポリマーはポリオキシアルキレングリコールとイソシアネートとのプレポリマーを形成しそして次にプレポリマーがヒドロキシル末端基を有する場合にはモノイソシアネートまたはモノヒドロキシ化合物により、またはプレポリマーがイソシアネート末端基を有する場合にはモノヒドリックまたはアミノ化合物（またはモノヒドリック化合物またはアミノ化合物と酸化アルキレンとの付加物）によってキャップして好都合に造られる。

B群のポリマーはトリメチロールプロパンまたはトリイソシアネートのような多官能価化合物を反応体として使用することを除いて同様の方法で造る。例えば、トリメチロールプロパン-酸化エチレン付加物またはトリイソシアネートをモノイソシアネートまたはモノヒドロキシ化合物-酸化エチレン付加物とそれぞれ反応させた場合に一般に星-形ポリマーを生じる。造したポリイソシ

アネートは下記の「デスマジユール®」および「モンジユール®B-75」である。

より複雑なポリマー混合物のC群はポリオール（少なくとも3個のヒドロキシル基）またはトリイソシアネートとそれぞれジイソシアネートおよびポリエーテルジオールとの反応、引続く未反応イソシアネートのモノオールまたはモノアミンによるキャップ化または未反応ヒドロキシルのモノイソシアネートによるキャップ化から生じる。適するポリオールの例はトリメチロールプロパンまたはトリメチロールブタンのようなポリアルキロールアルカン、エリスリトールのようなエーテル結合を有するヒドロキシ化合物（ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、および同種のもの）およびグリセロール、ブタンテトラオール、ソルビトール、マンニトール、および同種のもののような3個またはそれ以上のヒドロキシ基を有するヒドロキシアルカンである。既に述べたようにヒドロキシル基の端をモノイソシアネート親水成分でキャップしなければならないの

ではない。

ポリマーの性質を決定するのに反応体の割合は重要な役割を演ずる。例えば、A群の線状ポリマーがデシルまたはドデシルアルコールでキャップされたイソシアネート-末端ポリエチレングリコール（PEG分子量6000-7500）プレポリマーから造られそしてその際イソシアネートがトリレンジイソシアネート（TDI）の場合、アルコール/PEG/TDI当量比が0.2-0.3/0.8-0.7/1.0のときラテックス塗料用として優れた増粘剤であるポリマーを与える。しかしながら、比率が約0.1/0.9/1.0である場合には増粘性能は幾分劣るがしかし塗料中の流動性および均展性能力は甚だ良好である。これらおよびその他の性質のこれ以上の記載は下記のポリマー開発の引続く開示において与えられる。

エステル基を含有するプレポリマー、付加物またはその他の反応体はそのような基を含む生成物の加水分解に対し不安定性の故に避けるべきである。しかしながら、その他の基もそれが無作用で

ある限り、即ちそれらが希望する生成物の生成を妨げない限り反応体はその他の何れの基も含むことが可能である。例えば、塩素および臭素のようないハロゲンは通常は有用なポリマーの形成を妨げないであろう。

#### 生成物粘稠度

ポリマー増粘剤生成物の粘稠度は溶剤反応媒質（上述した）によるかまたは合成後に生成物を軟化剤と合体させることにより調節することができる。そのような処理を施さなければより高い分子量の生成物は便く取扱いにくくなる。生成物の分子量、固体分含有量、および添加剤の型と量に応じて、生成物は粘稠度において軟質ワックスからペーストまで変えて造ることができる。そのような粘稠度はそれによつて増粘されるべき水性系に分散されるべき容易さを含めて生成物の引脱く取扱いに対して重要なである。実験室規模においては合成中に単により多く溶剤を含めることによつてより高分子量生成物の粘稠度を調節することが可能であるけれども、製造規模では反応容器容量

特開昭54-80349(13)  
を維持するために通常合成中に非極性溶剤の最小量使用を要すし、続いて混合物に対し合成の終りに向けてまたは合成に引続いて軟化剤を添加する。

ある種の極性溶剤は合成中に存在することも可能ではあるけれども（ケトンかおよびエステルのようにインシアネットに無作用の溶剤）、そのような存在は溶剤回収原価、極性溶剤を無水状に保つこととの困難さ、および相分離の故に望ましくない。望ましくは、生成物の粘稠度は高分子量生成物を非極性溶剤の存在において合成することによつて調節しそして次に軟化剤を反応生成物混合物に添加する。有用な軟化剤は極性または非極性有機溶剤、ポリエトキシル化アルキルエノールのような非イオン性界面活性剤、または二つまたはそれ以上のそのような溶剤かおよび/または界面活性剤の何等かの混合物である。生成物は軟化剤による処理に先だつて分離することが可能であるがしかし通常このことは増加する工程原価の理由のため利益がない。

軟化剤の量は広く変ることが可能である。例え

ば反応生成混合物の約1-50重量%の程度、そして望ましくは約2-15重量%である。軟化剤は少量の水を、反応生成混合物の全重量をベースにして約0.5-10%、望ましくは約1-2%の程度で含むこともまた可能である。望ましい軟化剤は上述した反応媒質溶剤のような非極性芳香族炭化水素溶剤かおよび極性有機溶剤の混合物で水を伴ないまたは伴なわないものである。ポリウレタン生成物を軟化させるのに有効な典型的混合物かおよび量は下記のものを含み、そこでは「ソルベツン」（商標）100非極性芳香族溶剤は軟化剤の部分として添加することが可能でありまたは既に反応生成混合物中に存在していよく、そして軟化剤添加中はポリウレタン反応生成混合物は約80%である：

軟化剤	ポリウレタン生成物に対する重量%
ソルベツン100/イソプロパノール	50/5-10
ソルベツン100/エタノール	50/5

ソルベツン100/ローブタノール	50/5
ソルベツン100/セーブタノール	50/5-10
ソルベツン100/ローブタノール/水	50/5-10/2
ソルベツン100/ブチルセロソルブ	50/10
ソルベツン100/ブチルセロソルブ/水	50/10/2

#### ラテックス塗料組成物

本発明は水に不溶性ポリマーのエマルションまたは分散体かおよび前述のポリマー群のポリマー増粘剤を含有するラテックス塗料組成物を含む。水に不溶性ポリマーはラテックス塗料組成物中に慣用的に利用される例の型のものでもよくそして天然ゴムラテックス組成成分かおよび合成ラテックスを含みそとでは水に不溶性ポリマーはモノ-またはポリ-エチレン系不飽和オレフィン系、ビニルまたはアクリル系モノマー群のエマルションポリマーで、そのようなモノマーの水溶性ポリマーかおよびコポリマーを含む。明確に、水に不溶性エマル

シヨンボリマーはボリ(酢酸ビニル)および酢酸ビニル(量は少なくとも50重量%)と一つまたは一つ以上の塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸およびそれらのエステル、または米国特許第2,795,564号および第3,556,627号中に言及される一つまたは一つ以上のアクリル酸およびメタクリル酸のエステルとのコポリマー、これらのポリマーは水性ペース塗料のフィルム-形成成分として周知である；エチレン、イソブチレン、オクタン、ノネン、およびステレン、および同種のもののようなO<sub>2</sub>-O<sub>40</sub>アルファオレフィンのホモポリマー；一つまたは一つ以上のこれらの炭化水素と、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル、ニトリルまたはアミドの一つまたは一つ以上と、または酢酸ビニルおよび塩化ビニルのようなビニルエステルと、または塩化ビニリデンとのコポリマー；およびアクリエンと一つまたは一つ以上のステレン、ビニルト

ルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、およびアクリル酸またはメタクリル酸のエステルとのコポリマーのようなシエンボリマーを含む。0.5ないし2.5%またはそれ以上のような少量の酸モノマーを上記のコポリマーの乳化重合による調製に使用するモノマー混合物中に含めることはまた全く通常のことである。使用する酸にはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アコニクツ酸、シトラコン酸、タロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸二量体、等を含む。

酢酸ビニルコポリマーは周知でありそして酢酸ビニル/アクリル酸アカル/アクリル酸2-エチルヘキシル、酢酸ビニル/マレイン酸アカル、酢酸ビニル/エチレン、酢酸ビニル/塩化ビニル/アクリル酸アカルおよび酢酸ビニル/塩化ビニル/エチレンのようなコポリマーを含む。

この明細書を通して「アクリル系ポリマー」の術語は少なくとも50重量%がアクリルまたはメタクリル酸またはエステルである何れのポリマーをも意味し、これらの酸およびエステル個々のお

および一緒の混合物を含む。「酢酸ビニルポリマー」の術語は少なくとも50重量%の酢酸ビニルを含む何れのポリマーをも意味する。

小さい粒子(約0.1-0.15ミクロン)のアクリル系およびその他のラテックスさえ本発明の増粘剤によつて効率よく増粘され、そして流動性および均展性が改良される。そのようなラテックスは慣用の増粘剤による改良に対し抵抗の強いことで周知のものである。

水性ポリマー分散体は、一つまたは一つ以上のアニオン、カチオンまたは非イオン型の乳化剤を使用し周知の手順に従つて調製することが可能である。二つまたは二つ以上の乳化剤混合物も型に關係なく使用可能であるが、但しカチオン型とアニオン型の認め得る如何程の量の混合も相互に中和するようになるため一般に好ましくないので除外される。乳化剤の量は投入モノマーの全重量を基準にして約0.1ないし6重量%または場合によつてはそれ以上の範囲が可能である。過酸酸塩型の開始剤を使用する場合は、乳化剤の添加はしば

しば不需要である。この乳化剤の省略または極く少量、例えば約0.5%以下の使用は、しばしば価格の観点、および乾燥速度の低い過敏性または湿気の含浸、従つて被覆された支持体が湿気に影響されにくいので望ましい。一般にこれらのエマルションポリマーの分子量は大きく、例えば、約100,000ないし10,000,000の平均粘度で最も普通には500,000以上である。

本発明のポリマー増粘剤で増粘が可能な前述およびその他のエマルションポリマー系は、例えば米国特許第3,035,004; 2,795,564; 2,875,166および3,037,925各号のように主題に関する広範囲の文献中に記載されている。

本発明のポリマー増粘剤を使用する場合の顕著な利益の一つは高および低剪断条件下でポリマーを含有する水性分散体の粘度の最高値および均衡を得、ならびにフィルム形成能力、流動性および均展性、およびラテックス塗料組成物中に特に望まれるその他の性質を得るためにポリマーの構造を精密に調整する性能である。このことはポリマ

一増粘剤中に特別の型および寸法の親水性基の確立および連携機構による良好な増粘を得るために有効な親水成分間の距離を備えるための親水分子鎖の選択によつて達成される。最も容易にそのような調節に役立つ親水性基は脂肪族または芳香族モノヒドロキシまたはモノアミノ化合物(アルコール、フェノール、アミン)および有機モノイソシアノートをベースとし組ましくは約4-20個の炭素原子を含有する末端親水性基である。そのような調節は小さな、比較的低分子量の親水性キヤッピング基によつて効果をあげうることは特に無くべきことである。

ポリマー増粘剤はポリマーラテックス系に対し、それらの調製中の隨時に、重合または共重中の前後も含めそして1回または多回数添加によつて加えることが可能である。通常はポリマーラテックス固形分に対して約0.1ないし約10重量%、組ましくは1-5重量%のポリマー増粘剤が好適な増粘水準およびその他の性質を与えるために適當である。しかしながら、その量は個々の系、存在する

他の添加剤、および処方者が理解している同様の理由に応じてより多くまたはより少なくすることが可能である。

ポリマー増粘剤が非イオン性であるからそれらはアルカリ性由を有するラテックス塗料およびその他のラテックス組成物特に有用である。それらはまた消泡剤、顔料分散剤、およびあらゆる型の界面活性剤のような多くの種類のラテックス組成物添加剤と相容性であり、そして貯蔵寿命を引伸ばす。この増粘剤は塗料または他の組成物の成分とそれらの製造中の如何なる時点においても混合することができそして組成物に対する最終の添加さえ可能である。塗料組成物中の性質の最適均衡を得るために増粘剤を適合させうる性能の観点からおよび劣化に抗する観点から、ポリマー増粘剤はヒドロキシエチルセルローズ、カゼイン、アルギン酸塩および蛋白のような天然または半合成増粘剤よりも優れた実質的利益を提供する。

#### その他の用途

ポリマー増粘剤が有用なその他の水性系には紙、

革および繊維工業に対する水性塗料組成物、油井増水組成物および糊耐泥、洗浄剤、接着剤、ワックス、刷毛剤、化粧品および洗面用化粧品、局外医薬品、および昆虫、ねずみ類、菌類、あらゆる種類の寄生植物および好ましくない植物の生長を管理するための農業用組成物を含む。

しかしながら、このポリマーは水溶液の増粘に対しても有用であつて、その結果生じる溶液は次いで増粘すべき他の系に添加するのに有用である。例えば、メタノールのようを水溶性アルコールの適量を2.5重量%の増粘剤を含む水に添加すると顔料染色ペーストを造るのに有用な「透明被膜物」を形成する。

繊維の分野においてはたて糸糊剤、繊維仕上剤、製紙および不織布の両方に対する接着剤、タイコート、および既ての型の染色および色付け組成物の増粘用としてこの増粘剤は有用である。印刷用ペーストエマルジョンおよび分散体用としてはB群およびD群のポリマー(実施例35-117)はA群の線状ポリマーよりもより良く作用するが、

多分それはB群およびD群ポリマーはより多い親水性基および/またはより高分子量の親水性基を含有するためであろう。繊維染色ペーストは単なる水性分散体または油-中-水エマルジョンが可能である。無機顔料およびバット染料のような何れの水溶性または不溶性着色物質も使用可能である。例えば、本発明の増粘剤は米国特許第3,468,620; 3,467,485および3,591,985各号の染料または着色助剤組成物中に記載される増粘剤の代用品として使用可能である。

有機イソシアノートは本発明のポリマー増粘剤を形成するための不可欠の反応体ではあるけれども、何等かの残留イソシアノートも増粘剤を水中に分散させることによつて容易に除去される。これは如何なるイソシアノート毒性も増粘剤から除去しそしてそれによつてヘンドタリーム、ヘンドロニション、クリンシングクリーム、ヘヤークリーム、コールドウエーピングローション、シャンプー、クリームリンスおよび同様のもののような

種々の型の化粧品に対する添加剤として好適なものとする。本発明の増粘剤はまた米国特許第5,740,421号のポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンゲルのよう風に水性溶液中で「リングング(ringing)」ゲルを形成しそしてその特許のゲルと同様に化粧品および医薬品組成物中に使用することができる。

特開昭54-80349(16)

下記の実施例は本発明をその種々の面の一つまたは一つ以上についてさらに例示する。実施例中の値の値および量は別記しない限り重量による。ポリアルキレン エーテル反応体または異基の分子量は別記しない限りヒドロキシル数による。

実施例1-54

A群-線状ポリマー

実施例1

ドデシル イソシアネートでキャップしたトリレンジイソシアネート(TDI)-ポリエチレングリコール(PEG)アレボリマー

408のPEG(分子量6000)と2008のトルエンの混合物を共沸蒸留によって乾燥させた。この混合物を75°Cに冷却し、そして0.06gのジラクリン酸ジアチル錠および1.4gのTDIを添加した。2時間後に75°Cにおいて1.7gのドデシル イソシアネートを加えた。次いでこの混合物を60°Cに4日間保つた。その結果生じた固体ポリマーはトルエン蒸発後にスラブ成型から取り出すとゲル透過クロマトグラフィーで重量平

均分子量( $M_w$ ) 71,100および数平均分子量( $M_n$ ) 18,900を有した。

実施例2および3

ドデシル イソシアネートおよびオクタデシルイソシアネートでキャップしたTDI-PEGアレボリマー

4008のPEG(分子量4000)と約600gのトルエンとの混合物を共沸蒸留によって乾燥させた。混合物を75°Cに冷却しそして0.4gのジラクリン酸ジアチル錠を加えた。この反応混合物の1/3に約6.54gのドデシル イソシアネート(実施例2)を加えた。反応混合物の別の1/3に8.9gのオクタデシル イソシアネート(実施例3)を加えた。固体のポリマー生成物を実施例1に記載するようにして分離した。

実施例1-5のポリマー生成物の構造を第1表と共に下に掲げる。この表はまた本質的に前述のようにして造った同様の生成物を示したような主要な変化と共に含む。

実施例番号	R		R'	R''	X	n
	1-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	1-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>				
1	1-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	1-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	1-C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	91	2
2	1-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	1-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	1-C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	91	2
3	1-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	1-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	1-C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	91	2
4	1-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	1-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	2) 0 <sub>36</sub> - $\text{--}X$	2) 0 <sub>36</sub> - $\text{--}X$	455	1
5	1-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	1-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	3) C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	3) C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	455	1
6	1-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	1-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	0 <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	0 <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	455	1
7	1-C <sub>8</sub> H <sub>19</sub>	1-C <sub>8</sub> H <sub>19</sub>	C <sub>34</sub> - $\text{--}X$	C <sub>34</sub> - $\text{--}X$	136	1
8	1-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	1-C <sub>8</sub> H <sub>19</sub>	0 <sub>36</sub> - $\text{--}X$	0 <sub>36</sub> - $\text{--}X$	136	1
9	1-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	1-C <sub>8</sub> H <sub>19</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	136	1
10	1-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	1-C <sub>8</sub> H <sub>19</sub>	0 <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	0 <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	136	1

1) 本願の全実施例を通してこの残基を与えるジイソシアネートはトリレンジイソシアネートの2,4-および2,6-異性体の商品混合物であつた。既ての実施例におけるXの値はロット毎の分析によるのではなく市販のポリエチレングリコール製品の呼称分子量をベースとした。

2) 本願の全実施例を通してこの残基を与えるジイソシアネートは「DDI」、即ちゼネラルミルスコーポレーションからの056ダイマー酸ベースジイソシアネートであつた。

3) 本願の全実施例を通してこの残基を与えるジイソシアネートは商業的に「ハイレン(Hylene)W」として利用しうる4,4'-メチレンビス(イソシアナトクロヘキサン)であつた。

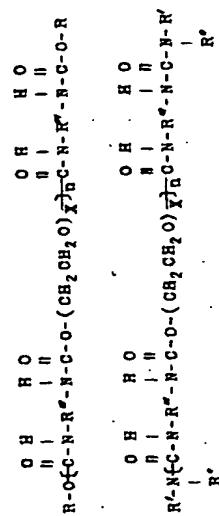
#### 実施例11-23

脂肪族アルコールまたはアミンでキャップしたポリエチレングリコールとジイソシアネートとのイソシアネート末端プレポリマー

下記の第2表中に作表した反応は50gのPEG

特開昭54-80349(17)

(分子量4000ないし20,000)、0.05gのジラクリン酸ジアルキル錠および50gのトルエンの混合物を共蒸留によって予め乾燥した上で実施した。反応混合物を60℃に冷却し、そして脂肪族アルコールまたはアミンを加え、次いで表中に記したジイソシアネートを加えた。反応温度を60℃に3-5日維持した後、固体増粘剤をスラブ鉄型中で蒸発させて固体ポリマーを分離した。生成物の構造を第2表と共に下に示す。



第2表

実施例番号	R	R'	R''	R'	R''	X	
						C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> 1)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> 2)
11	n-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-	-	-	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> 1)	455	1
12	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-	-	-	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	455	-
13	n-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-	-	-	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	156	1
14	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-	-	-	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	156	1
15	n-C <sub>6</sub> H <sub>37</sub>	-	-	-	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	156	1
16	n-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-	-	-	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	156	2
17	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-	-	-	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	156	2
18	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-	-	-	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	163	4
18A	-	-	-	-	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	163	4
19	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-	-	-	-	163	4
20	-	-	-	-	-	163	2
21	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-	-	-	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	170	4
22	メントール	-	-	-	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	136	4
23	ジクロペンチニル	-	-	-	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	136	4

1) 「ハイレンW」ジイソシアネートの製造

実施例 24-28

酸化エチレン-モノヒドリック化合物付加物でキヤンしたジイソシアネット-ポリエチレングリコールプレポリマー

600gの乾燥させたPEG(分子量6000)、0.6gのジラクリン酸ジブチル錠、および26.1gのトリレンジイソシアネットの混合物を60℃で24時間反応させた。その時点でトルエン溶液を6つの同部分に分けた: これらの4つに別々に15ミリ当量の予め乾燥した次の構造のアルコールを加えた: (a)分子量3000のオクチルフェノール-酸化エチレン付加物、(b)分子量3000のヘキサデシルアルコール-酸化エチレン付加物、(c)分子量2600のドデシルアルコール-酸化エチレン付加物、および(d)分子量2600のオクタデカノール-酸化エチレン付加物。反応温度は60℃に4日間維持し、そして溶液を注ぎ出して風乾させた。その結果得られたポリマーは下および第3表(それぞれ実施例24、26、27および28)中に示した構造を有する。

特開昭54-80349(18)



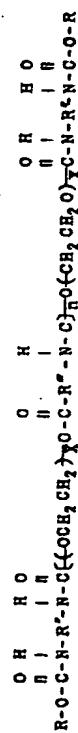
第4表

実施例番号	R	R'	X	Y	Z	X'	Y'	Z'
24	t-オクタデシルエニル	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	62	136	1		
25	α-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	105	136	2			
26	α-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	62	136	1			
27	α-O <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	51	136	1			
28	α-O <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	59	136	1			

実施例29-34

ジイソシアネットと反応させそしてモノヒドリックアルコールでキヤンさせたポリエチレングリコール-ジイソシアネットプレポリマー

120gのPEG(分子量20,000)、480gのトルエン、および0.12gのジラクリン酸ジブチル錠の混合物を共沸蒸留によって乾燥させた。75℃において2.16gの「DDI」ジイソシアネットを添加した。2時間の間に(75℃で)2.28gの4,4'-ビスシクロヘキシルメタンジイソシアネットを添加し、そして反応混合物を60℃で3日間貯蔵した。次いで混合物を三等分した。混合物Aには0.355gのローブタノールを、混合物Bには0.625gのローオクタノールを、そして混合物Cには0.908gのロードデカノールを添加した。60℃で4日の後に試料を注ぎ出して風乾させた。ポリマー製品はさらに第4表の実施例29-31中に定義したような次の構造を有し実質的に同様方法で造った別の製品と共に示した。



第5表

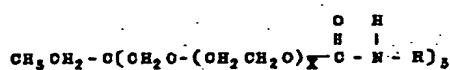
実施例番号	R	R'	X	Y	Z	X'	Y'	Z'
29	α-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	455	1			
30	α-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	455	1			
31	α-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	455	1			
32	α-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	455	1			
33	α-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	455	1			
34	α-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	455	1			

## 実施例 55-63

## B群-星形ポリマー

## 実施例 55

適当な反応容器中で7.08gのトリメチロールブロバン-酸化エチレンとヒドロキシル数1.2.5(当量OHにつき4.500)との付加物および約1.00gのトルエンを共沸蒸留によつて乾かした。次いで0.078gのジラクリン酸ジアチル錠と6.54gのオクタデシルイソシアネートを加えた。60℃で4日の後に試料をスラブ鋳型中で乾かした。このポリマー製品の製造は第5表と共に下に示すが第5表にはまた実施例5.5の製品と本質的に同様の方法で表中に示した主要変化を伴つて造つた同様のポリマー製品を掲げた。

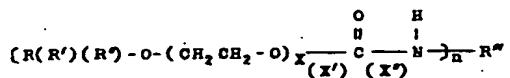


## 実施例 55-63 第5表

実施例番号	R	X	当量HOH/DH
55	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	102	1.57/1
56	-	104	0.43/1
57	-	54	1.55/1
58	-	75	0.87/1
59	-	55	1.05/1
40	-	55	0.7/1
41	-	102	1/1
42	-	55	1/1
45	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	152	1.2/1
44	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	142	1.2/1
46	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	75	0.9/1
47	n-C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	152	1.2/1

## エチレン グリコール

それぞれ4.0gの分子量7.800のエトキシル化ドデカノール、11.8gの分子量5.000のモノメトキシ キヤップのポリエチレン グリコール、8.0gのトルエンおよび0.088gのジラクリン酸ジアチル錠の二つの混合物を共沸蒸留によつて乾かした。60℃に冷却した後に2.54gのモンクニールCB-75(実施例4.8)または0.098gのアスマジニールB(実施例4.9)を反応混合物に加えた。60℃で5時間の後に赤外線スペクトルは反応完結を示し、そして反応混合物をスラブ鋳型中に注いで固体ポリマーを分けた。これらのポリマーおよび本質的に同じ方法で造つた別のポリマーの製造を第6表と共に下に示す。



## 実施例 64 第6表

実施例番号	R	R'	R''	R'	R''	R'	R''	R'	R''
46	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	OH <sub>3</sub>	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> C <sub>10</sub> (1)	162	113	162	5	113	162
49	-	-	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> C <sub>10</sub> (2)	162	113	162	5	113	162
50	-	-	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	0 <sub>20</sub>	0 <sub>20</sub>	55	55	55	55

1) 「モンクニールCB-75」トリイソシアネートの発生

2) 「アスマジニールB」トリイソシアネートの発生

## 実施例 5.1 - 6.5

## 実施例 5.1

オクタデシル イソシアネートでキャップしたジペンタエリスリトール - 酸化エチレン付加物

1.8.1 ヒドロキシル数 (5100 当量) のジペンタエリスリトール - 酸化エチレン付加物を空気敷布下で加熱して水を除いた。触媒としてジラウリン酸ジナトリウムを利用し、70 g の付加物を 7.06 g のオクタデシル イソシアネートと反応させて、1.06/1 当量の NCO/OH 比をえた。反応は 60 °C で 4 日間続けた。ポリマー生成物を次にスラブ鋳型中に注いで乾燥固化させた。この生成物の構造を第 7 表と共に式によつて下に示し表には上記と本質的に同様の方法で造つた同様のポリマーおよび当量で NCO/OH 比を示す。



実施例 号	R	X	当量 NCO/OH
51	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	70	1.06/1
52	/	27	0.89/1
53	/	44	0.81/1
54	/	44	0.49/1
55	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	167	0.9/1
56	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	167	0.9/1
57	/	27	0.6/1
58	/	70	0.9/1
59	/	70	0.7/1
60	/	70	0.53/1
61	/	44	1.06/1
62	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	167	1.25/1
63	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	167	1.25/1

## 実施例 6.4 - 11.7

## c 脲 - 複雑ポリマー

上述のように、反応混合物中に二官能反応体

(ポリエーテル ジオールまたはジイソシアネート) がそれぞれトリイソシアネートまたはトリヒドロキシ化合物のよう三官能反応体 (またはより高い官能価) と共に存在すると生成物中に複雑な分枝を生じそして十分に同定を難しくする種々のポリマー生成物に導かれる。しかしながら、重合体状反応混合物は良好な増粘性質に対して必要な割合の親水性および親水性物質を含み從つて有用な生成物である。

下記第 8 表は多数の可能な反応体組合せを総括しこれはこの種の重合体状反応生成物、およびそのような反応に有効な反応体の割合を当量で与える。引続く実施例および表はこれらの反応をさらに詳細に例解する。

## 第 8 表

## 反応体の割合・当量

実施例番号	トリオール	ポリエーテルジオール	モノオール	トリ-NCO	ジ-NCO	モノ-NCO	モノ-アミン
64-72	1.0	2-5	1-2.5 または過剰		OHの7.5-100% または過剰		
73-74	1.0	2.5			OHおよびアミノの 7.5-100% または過剰		1-2.5 または過剰
75-81	1.0	1-5			1-5	OHの7.5-100% または過剰	
82-92		2-7	1-2.5 または過剰	1.0	OHの7.5-100% または過剰		
93-97	1.0				0.1-0.6	OHの7.5-100% または過剰	
98-103		1.0		0.1-0.5		OHの7.5-100% または過剰	
104-115		0.1-1.5	1.5-5.0 または過剰	5.0			
114-117	0.1-1.2		2.1-1.1 または過剰		OHの7.5-100% または過剰		

## 実施例 64-72

## 実施例 64

多分枝ポリマーを供給するためのアルコールでトリメチロールプロパン-PEG-TDIブレンドポリマー

150gのトルエン中の2.24gのトリメチロールプロパンと19.56gのTDIを78°Cで混合した。15分後にこの混合物をジラクリンジブチル錠0.5gを含み300gのトルエン中に在つて予め乾燥させた300gのPEG(分子量6000)に加えた。75°Cで2時間の後に、この混合物を蒸留まで冷やしてそのまま2時間保つた。次いで溶液を80°Cに温め、そして三等分した。A部分は2.93gのオクタノールで処理し、B部分は4.27gのドテカノールで処理し、そしてC部分は6.1gのオクタデカノールで処理した。60°Cで24時間後に、試料A、BおよびC(実施例64-66)をトルエンをスラナ型から蒸発させた後に分離した。

## 実施例 67

トリメチロールプロパン-酸化エチレン付加物、TDI、PEGおよびオクタデカノールからの多分枝ポリマー

ヒドロキシル数18.2(5100当量)を有する61gのトリメチロールプロパン-酸化エチレン付加物、240gのPEG(分子量6000)および5.4gのオクタデカノールの混合物を539gのトルエン中の溶媒の共沸蒸留によって乾燥した。混合物を60°Cに冷やし、11.5gのTDIおよび0.5gのジラクリンジブチル錠を加え、そして温度を70°Cに上げた。3時間後に4.1gのオクタデカノールを加えそして温度を80°Cに上げた。80°Cで3時間の後に、反応混合物をスラブ型中に注ぎ入れそしてトルエンを蒸発させて除去した。

## 実施例 68

トリメチロールプロパン、TDI、PEGおよびオクタデカノールからの多分枝ポリマー

実施例67の手順に従つたが、ただし実施例67のトリメチロールプロパン-酸化エチレン付加物

を0.98のTMPで置きえた。

#### 実施例 6.9

トリオール-PEO付加物をモノヒドリックアルコールおよびジイソシンアネットと反応させ、そしてモノヒドリックアルコールでキャップした。

10.58の「マルタコール」TP-154.0 (酸化プロピレンとトリメチロールプロパンのトリオール付加物)、244.58のPEO-6000 (当量37.0)、0.58のジラクリン酸ジチル錠、5.48のオクタデカノールおよび4008のトルエンを共沸蒸留によって乾かした。60°Cで11.58のトルエンジイソシンアネットを加えた。70°Cで3時間後にさらに追加して4.058のオクタデカノールを加えた。80°Cでさらに3時間置いた後にこの混合物を柱を出して貯蔵した。第9表は本質的に上述した他のポリマーを造るために使用した前述のかおよびその他の反応体を掲げる。反応体の当量割合は括弧内に与えられる。

本例および引続く実施例中「エロP」はトリメチロールプロパンであり、「エロ」は酸化エチレン

特開昭54-80349(22)ンでありセして「エロ」は酸化プロピレンである。エロまたはエロに対する下記は反応体中のエロまたはエロ一位の数を表わす

#### 表 9 種

実施例 番号	トリオール (当量)	ジオール(当量)	ジイソシンアネット	
			モノ-0H (アルコール (当量)	(当量)
64	TMP(1.0)	PEO-6000(2.0)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> (1.5)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> (4.5)
65	·	·	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (1.5)	·
66	·	·	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (1.5)	·
67	TMP-EO <sub>4</sub> 6(1.0)	(4.0)	(1.75)	(6.5)
68	TMP(1.0)	·	(1.75)	·
69	TMP-PO <sub>6</sub> (1.0)	PEO-7400(3.5)	(1.75)	·
70	TMP-PO <sub>6</sub> (1.0)	(6.0)	(1.0)	(8.2)
71	TMP(1.0)	PEO-7600(8.0)	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (1.0)	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> (10)
72	TMP(1.0)	·	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (1.0)	(10)

#### 実施例 7.3、7.4

トリオール、ジオール、單官能性アミンおよびジイソシンアネットからの多分枝ポリマー

#### 実施例 7.5

2.688のトリメチロールプロパン(60ミリ当量)、360.8のPEO-6000(120ミリ当量)、0.368のジラクリン酸ジチル錠および5008のトルエンを共沸蒸留して水を除去した。次いで270ミリ当量(23.58)のTDIを50°Cで加えた。75°Cで5時間置いた後に、1/3の溶媒を取り出して5.78(50ミリ当量)のブリメーン(Primene)81-R、C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>t-アルキル第一アミン、で処理した。60°Cで48時間置いた後にトルエンの蒸留によって重合体状混合物を分離した。

## 実験例 7-5-1

P E G、トリメチロールプロパン-酸化エチレン  
付加物、オクタデシルインシニアコートおよびジイ  
ソシアオートからの多分散ポリマー

## 実験例 7-5

225gのPEG(分子量20,000)および  
400gのトルエンの混合物を70°Cで5時間かけて  
共沸蒸留によって乾かした。次いで0.225gのジ  
ラウリン酸ジブチル鉱および5.54gのオクタデ  
シルインシシアオートを加えた。2時間後、次々  
70°Cのときに7.4gの「DDI」を加えた。1  
時間の内にヒドロキシル量17.1で当量5500の  
チオ硫酸させたトリメチロールプロパン-酸化エ  
チレン付加物37.5gを加えた。60°Cで5日間  
いた後、この混合物をスラブ型にて乾かした。第  
10表は前述のおよび本例的に同一方法で造った  
その他の混合体状生成物を与えるその他の反応体  
を記載する。反応体の当量割合は括弧内に与えら  
れる。

## 実験例 8-2-9-2

ポリエチレングリコールおよびモノヒドリウム  
カルボン酸ジイソシアオートおよびトリイソシア  
オートと反応させる

## 実験例 8-2

296.5gのPEG(分子量2400)および当  
量のヒドロキシル量で3700)、8.1gのオク  
タデカノール、400gのトルエンおよび0.4g  
のジラウリン酸ジブチル鉱の混合物を共沸蒸留にて  
乾かした。60°Cで5時間から7.85gのトリ  
レンジイソシアオートおよび5.2gの「アスモジ  
ュールX」を加えた。70°Cで5時間そして80°C  
で5時間乾いた後、混合体状反応生成物をarkan  
して風乾させた。下の第11表には前述の反応  
体および本例的に同一方法でポリマーを造るのに  
使用した他の反応体を挙げる。当量割合は括弧内  
に与えられる。

特開昭54-80349(23)

実験例 番号	第10表			第11表		
	トリオール(当量)	グリコール(当量)	グリシンシアオ ート(当量)	モノイソシア オート(当量)	モノイソシア オート(当量)	モノイソシア オート(当量)
75	TMP-BD75(1.0)	PEG-20,000(2.0)		0.94(2.0)		0.16(1.0)
76	TMP-BD74(1.0)	PEG-6000(2.0)		0.86(2.0)		0.16(1.0)
77	TMP-BD73(1.0)			0.15	0.67	
78	TMP-BD117(1.0)			0.15	0.15	
79	TMP-BD117(1.0)			0.20	2.1	0.11
80	TMP-BD118(1.0)	PEG-20,000(0.4)		0.09		
81	TMP-BD142(1.0)			0.4	0.9	0.12(0.75)
82	(4.0) C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (0.7)	(1.0)				
83	(3.9) C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (1.0)	(1.0)				
84	(4.0) C <sub>20</sub> (1.1)	(1.0)				
85	(3.9) C <sub>30</sub> (1.1)	(1.0)				
86	(3.9) C <sub>16</sub> H <sub>37</sub> (1.75)	(1.0)				
87	(3.9) {C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (0.87)}	(1.0)				
88	PEG-7600(3.8) C <sub>16</sub> H <sub>37</sub> (2.0)	(1.0)				
89	PEG-7400(2.5)	(1.5)	(1.0)	(3.25)		
90	(4.0) C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (2.0)	(1.0)	(0.84)	(5.1)		
91	(7.0) C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (2.0)	(1.0)	(R.0)	(R.0)		
92	(4.0) C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (0.7)	(1.0)	(4.0)			

## 実験例 9-5 - 9-7

トリメチロールプロパン-酢化エチレン付加物を  
オクタデシルインシアネートおよびジイソシアネートと反応させる

## 実験例 9-8

ヒドロキシル数が 9.7 (当量 5800) のトリメチロールプロパン-酢化エチレン付加物 150 g と 200 g のトルエンとの混合物を共沸蒸溜によって乾かした。次いで 0.15 g のジラウリジブチル錠、0.11 g のオクタデシルインシアネートおよび 3.0 g の「DDI」を 60 °C において加えた。60 °C で 5 日間いた様に、トルエンをスラブ型から蒸発させた後にポリマー生成物を分離した。下の表 1-2 案には前述の反応体および本実験例 9-3 に類似して配載したようにして造ったポリマーに使用したその他の反応体を記載する。反応体割合は括弧内に当量で与える。

特開昭54-80349 (24)

実験例番号	表 1-2 案		表 1-3 案	
	トリオール (当量)	トリイソシアネート (当量)	トリオール (当量)	トリイソシアネート (当量)
93	TMP-E0162 (1.0)	C16 (0.4)	C16 (0.4)	C16 (0.8)
94	TMP-E0132 (1.0)	" (0.4)	" (0.4)	C12 (0.8)
95	TMP-E0142 (1.0)	" (0.4)	" (0.4)	C6 (0.8)
96	TMP-E0116 (1.0)	" (0.4)	" (0.4)	t-C12 (0.8)
97	TMP-E0116 (1.0)	" (0.4)	" (0.4)	t-C16 (0.8)
98	PEO-6000 (1.0)	C16 (0.7)	PEO-6000 (1.0)	C16 (0.7)
99	PEO-20,000 (1.0)	" (0.4)	PEO-20,000 (1.0)	" (0.4)
100	PEO-6000 (1.0)	" (0.4)	PEO-6000 (1.0)	C12 (0.7)
101	PEO-20,000 (1.0)	" (0.4)	PEO-20,000 (1.0)	C12 (0.7)
102	PEO-6000 (1.0)	" (0.4)	PEO-6000 (1.0)	(C12 (0.55) (C16 (0.35))
103	PEO-20,000 (1.0)	" (0.4)	PEO-20,000 (1.0)	(C12 (0.35) (C16 (0.35))

## 実験例 9-8 - 10-5

トリイソシアネートからのモノイソシアネートで  
キヤフスしたポリマー

## 実験例 9-8

150 g のポリオキシエチレンクリール (分子量 6000)、150 g のトルエンおよびジラウリジブチル錠の混合物を共沸蒸溜によって乾かした。70 °C において 6.95 g のドデシルイソシアネートを加えた。70 °C で 2 時間煮いた後でイソシアネート部分は完結したので 4.49 g の 75% デスマジュール-ミトリイソシアネートを加えた。反応生成物を 60 °C で 18 時間煮ちついでスラブ型中で乾かした。下の表 1-3 案には前述の反応体および本実験例 9-3 に類似して配載したようにして造ったポリマーに使用した他の反応体を記載する。当量である割合を括弧内に与える。

掲げる。当書で示す割合は括弧内に与えられる。

実験例 104 - 115

## トリイソシアネートからのアルコールでキャップ

## したポリマー

実験例 104 - 105

108 g のドデシルアルコール - 酸化エチレン付  
加物 (分子量 4,600) および 90 g のトルエン  
の混合物を水の放出が止むまで共沸蒸留せた。  
次いで 60 ℃ において 0.07 g のジラウリジンジ  
アミル酸をとび 6.01 g のデスマジュール - ヒト  
リイソシアネートを加えた。60 ℃ で 80 分おいた  
後、赤外線スペクトルはヒドロキシルの完全  
消化を示した。やられた反応混合物の 8.5 g にト  
ルエンに溶かした 50 % PEG (分子量 6,000)  
の溶液 2.7 g を加え (A : 4.5 g の反応混合物にト  
ルエンに溶かした 40 % PEG (分子量 20,000)  
の溶液 5.9 g を加えた (B)。さらに 60 ℃ で 5 時間  
おいた後、ポリマー試料 A および B (実験例 104,  
105) を柱に通して精製した。下記の表 14  
表は前述の反応体および本質的に同じくしたよう  
な生成物を造るために使用したその他の反応体を

表 14

実験例番号	ジオール (当量)		トリイソシアネート (当量)	モノール (当量)
	PEG-6000 (1)	C20 (3)		
104	PEG-6000 (1)			012-EO105(2)
105	PEG-20,000(1)		PEG (3)	0 (2)
106	PEG-20,000(1)		PEG (3)	013-EO114(2)
107	PEG-6000 (1)		PEG (3)	016-EO15(2)
108	PEG-20,000(1)		PEG (3)	016-EO15(2)
109	PEG-6000 (1)		PEG (3)	016-EO15(2)
110	PEG-20,000(1)		PEG (3)	0 (2)
111	PEG-6000 (1)		PEG (3)	0-オクタデカルエニル EO145 (2)
112	PEG-20,000(1)		PEG (3)	0-オクタデカルエニル EO145 (2)
113	PEG-6000 (1)		PEG (3)	C14-EO114(2)

実験例 114 - 117

トリオール、モノールおよびシイソシアネートか  
らの多分枝ポリマー

本多的に実験例 64-66 中に記載されたよう  
にして、下記第 15 表中に掲げた反応体および割  
合 (当量による) から重合体状反応生成物を造つ  
た。

## A. 増粘剤の水溶性の測定

下記第1-6表は本明細書の前掲実験例の下で同定した各々のポリマー増粘剤の5%水溶液についてのブルクタフイールド粘度測定を示す。各表は標準的混合技術によつて造つた。

## B. ポリマー-エマルションの調製

下記第1-6表はまた下記の四方から標準的混合技術によつて造つた各々のポリマー-エマルションのブルクタフイールドおよびI-O-I粘度を報告するが、その増粘剤はポリマー実験例の下にさらに上に同定される。

実験番号	トリオール(当量)	モノール(当量)	グリシンアミド(当量)
114	TMP-EO <sub>16</sub> 7(1.0)	C <sub>16</sub> H <sub>37</sub> -BO <sub>2</sub> 14(1.25)	0.7H <sub>6</sub> (2.5)
115	TMP-EO <sub>15</sub> 2(1.0)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -BO <sub>13</sub> 9(1.25)	0 (2.5)
116	—	(1.0)	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> -BO <sub>14</sub> 8(1.25)
117	—	(1.0)	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> -BO <sub>10</sub> 9(1.25)

## 重量部

アクリルコポリマー(46.5% 固形分) <sup>1)</sup>	80.0
水	11.2
増粘剤の水溶性 <sup>2)</sup> 、5%	24.8

## C. ラテックス塗料組成物の調製

下記の第1-6表はまた前述の実験例のポリマー増粘剤、またはヒドロキシエチルセルロース

(HEC)を含む塗料組成物の性質を示す。塗料組成物に対する組成は次の通りである。顔料の物量、アレミックスおよび増粘剤の量は別々に造りそして次にその他の成分と共に与えられる順に混合する。混合技術および技術的慣用のものである。増粘剤は5.2重量%のHECまたは6重量%の本発明の増粘剤を含みそして最終の組成物はエマルションポリマー固体をベースとして1重量%の増粘剤を含有するよう設計した。

塗料調合部分:	重量部
分散剤(タモール(Tamol) 731)	10.8
脱泡剤(ノブコ(Nobco) NDW)	2.0
T102(T1ヒューバーR-900)	296.0
供体部分:	
プロピレンゴリコール	57.8
ポリマー-エマルション <sup>1)</sup> AまたはB	557.9
アレミックス:	
防腐剤(スーパーAO-It)	1.0
水	15.2
殺虫剤(テキサンノール(Texanol))	16.7

アニオン界面活性剤(トリトン(Triton) G B-7)	2.0
脱泡剤(ノブコ(Nobco) NDW)	2.9
増粘剤重量:	80.4

第1-6表はHECが効率的に水を増粘するにもかゝわらず、水の増粘のみをベースにしてラテックス塗料および顔料をポリマー-エマルションの効率的な増粘は予想できないことを示す。また本表は多くの場合に本発明のポリマー増粘剤がHECよりも同等またはより効率よく(増粘剤の量に対する粘度の改良)ラテックス塗料を増粘すること、およびラテックス塗料における総合的な好性能(増粘、流動性および均質性、高I-O-I粘度の点からフィルム形成)が多数の防水性を有するポリウレタンから得られること-実験例118および121、を示す。

第 16 表

番号	ポリマー 番号	ポリマー 番号	ブルクタフイルド (cps)		ストレート (EUD)			ツヤ			外観 等	
			水溶液	エマルジョン	ペイント	初期	操作性 条件	シャーナ 条件	TOI <sup>4</sup> (度)	エマルジョン	伸長	
110	1	A	22000	80	734	64	68	68	0.86	0.91	72	70
		B		440	1060	74	79	78	0.80	0.91	75	68
119	2	A	< 20	57	960	65	68	68	0.28	0.79	67	71
		B		92	2190	81	86	88	0.38	0.72	70	64
120	3	A	20	550	1220	71	74	70	0.51	0.70	50	71
		B		12100	6040	185	182	156	0.42	0.48	69	65
121	10	A	59400	26600	6590	114	113	113	0.52	0.90	65	67
		B		42500	17100	> 141	> 141	> 141	1.08	0.68	69	66
122	13	A	< 20	57	860	65	68	68	0.28	0.89	71	71
		B		15	2770	86	72	69	0.65	0.94	72	67
123	14	A	400	500	2590	88	93	90	0.42	0.91	72	69
		B		8040	8480	127	157	156	1.15	0.76	74	66
124	16	A	< 20	69	800	65	67	65	0.50	0.89	75	75
		B		59	2000	76	82	76	0.58	0.98	71	66
125	17	A	495	750	2520	88	95	90	0.57	0.91	72	69
		B		2950	6840	121	152	124	1.20	0.84	72	64
126	64	A	< 20	76	1150	69	72	61	0.55	0.89	75	72
		B		291	4190	96	98	94	0.70	0.95	72	67
127	65	A	485	660	2590	90	93	88	0.56	0.75	70	66
		B		8070	18200	185	188	157	1.26	0.68	74	67

- 1) ポリマー-エマルジョン A はローブレックス ( Rhoplex ) A C - 4 9 0 ロ ポリマー-アクリルエマルジョン ( 4 6.5% 固形分 ) であり、ポリマー B はローブレックス A C - 6 1 コ ポリマー-アクリルエマルジョン ( 4 6.5% 固形分 ) である。
- 2) エマルジョンポリマー 固形分に対する塗粘剤 固形分は 2%。
- 3) クレブス ( Krebs ) 単位 -- 低剪断粘度。
- 4) はけ抜り中に従事にかかる取断力に掛して 10,000 秒<sup>-1</sup> の剪断速度で軽く 10 I のコンタおよびプレート粘度計 ( リサーチ、エクイップメント リミテッド、ロンドン ) で測定した高剪断粘度。一般に 10 I 粘度が増加すれば、フィルムの厚さ ( 細かれた ) もまた増加する。良い結果は供料の増強された剪断力を表わしそしてまた改良された流動性および均質性に寄与する。
- 5) 管理薬剤 ( 塗粘剤として日本 C を含む ) と本発明の塗粘剤を含む試験薬剤 ( 「試験」 ) の引

落しを並べてレオターフォーム ( Leneta Form ) 1 B 「ペノバック ( Penopac ) 」チャート上で比較して決定した。

- 6) レオターフォーム 1 2 日後強力チャート ( chart ) 上のけけ目の目視検査。等級は 0 - 10 の段階によつて行ない、10 は格別に優れた流動性および均質性でありそして口に全然受け取れない流動性および均質性を表わす。

#### 実験例 128 - 130

下の第 17 表は本発明の塗粘剤またはヒドロキシエチルセルロース ( 日本 C ) を含むラテックス塗料組成物の性質を比較する。実験例 128 および 129 の処方は第 16 表の塗料実施例と同様であるがしかし実験例 128 の塗料処方は下記の如くであり ( 与えられる順に標準混合によつて造つた ) そこでは塗粘剤の量はエマルジョンポリマー 固形分をベースにして 2% である：

2.5

170.9

## 脱脂剤(ノブコルDW)

添加物種別	重量部
水	85.0
分散剤(タモール751)	6.0
分散剤(ビロ糊粉酸ナトリウム)	0.8
界面活性剤(テルギトール(Tergitol)R.P.X.)	2.0
ミルドウサイド(Mildewcide)(スーパー-ADIT)	1.0
エチレングリコール	20.0
着色剤(ヘキシレングリコール)	15.0
酢酸2-エチルヘキシル	5.0
脱脂剤(ノブコルDW)	2.5
TiO <sub>2</sub> -ルチル(Tiピュアーラ-901)	175.0
TiO <sub>2</sub> -アナザーゼ(チタノフクス(Titanox)1000)	60.0
模様、模式を示したもの(525 メッシュ)	25.0
タルク(ナイトール(Nytol) 500)	125.0

## 供試部分:

水	86.3
ポリマー-エマルジョン	400.0

表17表

実験 番号	ポリマー 実験番号	ポリマー エマルジョン	粘度				XCI (ボイズ)	初期 手作業 操作性	初期 操作性 操作性 (10段良)	つや 60°
			ストーマー(EU)	シヤーを かける	初期 操作性					
128	18	ローブラクス	107	118	115	1.00	9			
		AC-61								
		アクリル系								
		HBC	ローブラクス	76	84	79	0.59	2		
			AC-61							
			アクリル系							
129	21	ローブラクス	95	98	95	1.01	5	60		
		AC-490								
		アクリル系								
		HBC	ローブラクス	86	100	88	1.15	4	79	
			AC-490							
			アクリル系							
130	91	UCAR560	107	114	107	1.85	8			
		ビニル-								
		アクリル系								
		HBC	UCAR560	98	104	98	1.19	4		
			ビニル-							
			アクリル系							

### 実験例 151

#### 歯科接着ペースト

歯科接着ペーストは通常は3主要成分で構成される：歯科、増粘剤、および結合剤。これらの成分を混合して接着ペーストを形成する前に、増粘剤と結合剤から「カントクリヤー(10% 0200r)」が添加される。典型的にはカントクリヤーは実験例68のカリマー増粘剤のような増粘剤の6倍量を水に溶かし、そして約50分間混合して100,000 cps以上の粘度の半透明ゲルを形成させる。カントクリヤーはペースト中で軟膜増進剤として働く。

次に、厚膜顎を造る、例えば約15分間に亘つて45.2%のプレスケーラ分散物（水中の歯科分散）、18%のカントクリヤー、および56.8%の水を約1900 cps粘度の滑動性クリーム状ペーストを生じるまで配合する。

接着ペーストは10%の歯膜顎および10%のエマルジョン結合剤（約40-50%固形分のもの）を混合して形成する。好適な結合剤はロー

開昭54-80349(29)

ブレクタスエ-32アクリル系ポリマー-エマルジョン、固形分46.0%である。その結果生じる組成物は28,000 cpsの粘度のペーストであつて木粉、ポリエスチル、木粉-ポリエスチル糊粉及粉をよりこれに能するものにプリント用としてすぐ使用できる。

もしも望むならば歯科接着ペーストをトルエンのようか水と交じらない有機溶剤の添加によつて、粘度軽減2,054,885号の方法によつて水中油溶エマルジョンとして使用してもよい。接着ペーストは既知のイオン性または非イオン性界面活性剤の何れかのようか分散剤、および「カルボボル」カルボキシビニルポリマーのような補助増粘剤を含むこともまた可能である。

### 実験例 152

#### 歯科接着ペースト

本発明のポリマー生成物を利用する典型的歯科接着ペースト処方は次のようである：

量	量
歯科糊板-アシッドブル-25:6%	12.5

### 実験例 151 のカントクリヤー(6%)

水	60.5
水	1.6
ノブコ「フォームマスター」(Form Master) ロア-160L 糊液剤	0.2
水	25.0

成分を約15分間でまとめて約2.0-2.5および粘度約1600 cpsのかめらかクリーム状ペーストになつた。このペーストはカーペントのようか糊物にツインマー フラント (Zimmer flat) ベンド網の使用によつてか機用の技法によつて適用可能である。

### 実験例 153

#### 被膜被厚処方

本発明のカリマー増粘剤は種々の新規ポリマー被膜に有用である。被膜被厚剤として有用な典型的処方は次のものである。

ローブレクタス HA-8アクリル 系ポリマー(46%固形分)	500.0
被膜被厚剤 NB <sub>4</sub> BO <sub>5</sub> (25%固形分)	60.0

### 実験例 151 のカントクリヤー(6%)

50.0

処方物はクリーム状粘和剤約40,500 cpsを有しそしてパンディング、滑滑、ローラー等布すだけその他の等布または合移技法のようか実例の方法で新規新物に適用することが可能である。

### 実験例 154

#### 着色紙用糊料

本発明のポリマー状糊剤はアルギン酸ナトリウムやカルボキシメチルセルロースのようか天然製品の代りに着色紙用糊料に有用である。典型的処方は次のようである。

適当な容積中で72.6重量%のクレー(70%固形分)、糊剤結合剤として18.5%のグリ-620カルボキシル化ステレン-ブタジエンポリマー-エマルジョン(50%固形分)、実験例151のカントクリヤー1%および8.1%の水を混合する。この処方物は着色した場合にはトレーリングブレード(trailing blade)によつて既知の方法で適用可能である。それは約1800 cpsの粘

精度を有する。

代理人 梶村 勉  
外 3名